

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-363522

(43)Date of publication of application : 18.12.2002

(51)Int.Cl.

C09J133/10

C08F 2/00

C08F 2/44

C08F 20/18

C09C 1/42

C09C 3/10

C09J 7/02

(21)Application number : 2001-171600

(71)Applicant : NITTO DENKO CORP

(22)Date of filing : 06.06.2001

(72)Inventor : HOSOKAWA TOSHITSUGU

HIEDA YOSHIHIRO

MIYAUCHI KAZUHIKO

MORIMOTO YUICHI

AZUMI YUKIKO

TATSUMI MOTOSHIGE

(54) CLEAR PRESSURE-SENSITIVE ADHESIVE COMPOSITION AND PRESSURE-SENSITIVE ADHESIVE SHEET THEREOF**(57)Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an acrylic clear pressure-sensitive adhesive composition which has both a clarity and high-temperature adhesive characteristics.

SOLUTION: In mixing 100 pts.wt. acrylic monomer with 3-60 pts.wt. organized layered clay mineral and polymerizing the monomer in the mixture, the mixture is subjected to an external action to intercalate a part of the monomer into between the layers of the clay mineral, and the monomer in such an intercalated state is polymerized, thus giving a clear pressure-sensitive adhesive composition which contains a polymer of the monomer and the clay mineral dispersed therein and in which a part of the polymer is intercalated into between the layers of the clay mineral to cause interlayer separation.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of

rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-363522

(P2002-363522A)

(13) 公開日 平成14年12月18日 (2002. 12. 18)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	マークシート (参考)
C 0 9 J 133/10		C 0 9 J 133/10	4 J 0 0 4
C 0 8 F 2/00		C 0 8 F 2/00	C 4 J 0 1 1
2/44		2/44	A 4 J 0 3 7
20/18		20/18	4 J 0 4 0
C 0 9 C 1/42		C 0 9 C 1/42	

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 10 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-171600 (P2001-171600)

(22) 出願日 平成13年 6 月 6 日 (2001. 6. 6)

(71) 出願人 000003964

日東電工株式会社

大阪府茨木市下穂積 1 丁目 1 番 2 号

(72) 発明者 細川 敏嗣

大阪府茨木市下穂積 1 丁目 1 番 2 号 日東
電工株式会社内

(72) 発明者 稗田 嘉弘

大阪府茨木市下穂積 1 丁目 1 番 2 号 日東
電工株式会社内

(74) 代理人 100079153

弁理士 称▲ぎ▼元 邦夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 透明性粘着剤組成物とその粘着シート

(57) 【要約】

【課題】 透明性と高温での接着特性を両立しうるアクリル系の透明性粘着剤組成物を提供する。

【解決手段】 アクリル系単量体に、この単量体 1 0 0 重量部あたり、有機化層状粘土鉱物 3 ～ 6 0 重量部を混合して、重合反応させるにあたり、上記混合後に外的作用を付加して、有機化層状粘土鉱物の層間に上記単量体の一部を挿入し、この挿入状態で重合反応させて、上記単量体の重合体とこれに分散された上記粘土鉱物とを含有し、かつ上記粘土鉱物の層間に上記重合体の一部が挿入されて層間分離を起こしてなる透明性粘着剤組成物を製造する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 アルキル基の炭素数が2～14個である(メタ)アクリル酸アルキルエステル70～100重量%とこれと共重合可能なモノエチレン性不飽和単量体30～0重量%とからなる単量体の重合体と、これに分散された有機化層状粘土鉱物とを含有し、上記粘土鉱物は、上記重合体100重量部あたり、3～60重量部の割合を占めるとともに、その層間に上記重合体の一部が挿入されて層間分離を起こしていることを特徴とする透明性粘着剤組成物。

【請求項2】 有機化層状粘土鉱物は、層状粘土鉱物の交換性無機イオンが有機オニウムイオンによってイオン交換されたものである請求項1に記載の透明性粘着剤組成物。

【請求項3】 有機オニウムイオンが有機アンモニウムイオンである請求項2に記載の透明性粘着剤組成物。

【請求項4】 無機成分の含有量が1～30重量%である請求項1～3のいずれかに記載の透明性粘着剤組成物。

【請求項5】 フィルム化物のヘイズ値が5%以下、全光線透過率が85%以上である請求項1～4のいずれかに記載の透明性粘着剤組成物。

【請求項6】 剥離性支持体または非剥離性支持体上に請求項1～5のいずれかに記載の透明性粘着剤組成物からなる粘着剤層を設けたことを特徴とする粘着シート。

【請求項7】 アルキル基の炭素数が2～14個である(メタ)アクリル酸アルキルエステル70～100重量%とこれと共重合可能なモノエチレン性不飽和単量体30～0重量%とからなる単量体に、この単量体100重量部あたり、有機化層状粘土鉱物3～60重量部を混合し、重合開始剤0.005～5重量部を用いて、重合反応させるにあたり、上記混合後に外的作用を付加して、有機化層状粘土鉱物の層間に上記単量体の一部を挿入し、この挿入状態で重合反応させることにより、請求項1～5のいずれかに記載の透明性粘着剤組成物を製造することを特徴とする透明性粘着剤組成物の製造方法。

【請求項8】 混合後の外的作用は、せん断的外的作用または振動的外的作用である請求項7に記載の透明性粘着剤組成物の製造方法。

【請求項9】 請求項7または8の方法による重合反応を、剥離性支持体または非剥離性支持体上で行うことにより、請求項6に記載の粘着シートを製造することを特徴とする粘着シートの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、アクリル系重合体とこれに分散された有機化層状粘土鉱物とを含有する透明性粘着剤組成物とその粘着シートに関する。

【0002】

【従来の技術】近年、粘着剤の使用範囲が広がり、それ

に伴って要求される特性も高度化する傾向にある。とくに、使用温度範囲が上がり、今まで以上に高温での接着特性が重要となっている。また、ディスプレイのプラスチック保護板やガラス板の貼り合わせ、偏光ディスプレイの偏光膜の貼り合わせに使用される透明性粘着シートにおいても、上記高温での接着特性への要求が高まりつつある。

【0003】粘着剤はゴム系のものとアクリル系のものとに大別され、このうち、ゴム系のものは常温付近での接着特性にすぐれるが、その反面、耐候性や透明性に劣るため、光学用の粘着剤にはアクリル系のものが主に用いられている。

【0004】アクリル系粘着剤において、高温での接着特性を向上させるため、シリカなどの各種フィラーを添加する試みがある。しかし、フィラーの添加は接着面の平滑性を損ない、接着力の低下や透明性の低下を引き起こしやすい。特開平7-90229号公報や特開平8-245927号公報には、紫外線重合法における粘度調整の目的で、有機化した層状粘土鉱物を添加する試みがある。粘土鉱物は無機層状物質の1種として比較的安価なフィラーとして知られるが、これの添加でも高温での接着特性と高いレベルでの透明性は両立させにくい。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】このように、アクリル系粘着剤は、透明性などにすぐれて、光学用の粘着剤として適したものであるが、これの高温での接着特性をフィラーの添加などによりはかろうとしても、十分な効果が得られなかったり、透明性の低下が起こり、透明性と高温での接着特性を両立させることが難しかった。本発明は、このような事情に照らし、アクリル系粘着剤またはその粘着シートとして、透明性と高温での接着特性を両立しうるものを提供することを目的としている。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の目的を達成するために、鋭意検討した結果、アクリル系単量体に有機化層状粘土鉱物を混合し、これを光重合などの重合反応に供して、アクリル系重合体と上記粘土鉱物とを含有するアクリル系粘着剤を製造するにあたり、上記混合後に適宜の外的作用を付加して、上記粘土鉱物の層間に上記単量体を挿入(インターカレーション)し、この挿入状態で重合反応を行わせると、上記粘土鉱物の層間に生成した重合体により粘土鉱物の層間分離が起こり、上記粘土鉱物が生成重合体中に薄片状(nmサイズ)に分散結着され、上記粘土鉱物の混合による所期の効果(高温時の接着特性)に加えて、非常に高いレベルでの透明性が維持され、これにより透明性と高温時の接着特性をともに満足する透明性粘着剤組成物が得られることを知り、本発明を完成した。

【0007】すなわち、本発明は、アルキル基の炭素数が2～14個である(メタ)アクリル酸アルキルエステ

ル70~100重量%とこれと共重合可能なモノエチレン性不飽和単量体30~0重量%とからなる単量体(つまり、アクリル系単量体)の重合体と、これに分散された有機化層状粘土鉱物を含有し、上記粘土鉱物は、上記重合体100重量部あたり、3~60重量部の割合を占めるとともに、その層間に上記重合体の一部が挿入されて層間分離を起こしていることを特徴とする透明性粘着剤組成物に係るものである。

【0008】とくに、本発明は、上記の有機化層状粘土鉱物が、層状粘土鉱物の交換性無機イオンを有機オニウムイオンでイオン交換したものである上記構成の透明性粘着剤組成物、上記の有機オニウムイオンが有機アンモニウムイオンである上記構成の透明性粘着剤組成物、無機成分の含有量が1~30重量%である上記構成の透明性粘着剤組成物、フィルム化物のヘイズ値が5%以下、全光線透過率が85%以上である上記構成の透明性粘着剤組成物に係るものである。

【0009】また、本発明は、剥離性支持体または非剥離性支持体上に上記構成の透明性粘着剤組成物からなる粘着剤層を設けたことを特徴とする粘着シートに係るものである。なお、本明細書において、上記の粘着シートには、通常幅広の粘着シートのほか、通常幅狭の粘着テープも含まれるものであり、さらに、粘着ラベルなどの各種の粘着製品も含まれるものである。

【0010】さらに、本発明は、アルキル基の炭素数が2~14個である(メタ)アクリル酸アルキルエステル70~100重量%とこれと共重合可能なモノエチレン性不飽和単量体30~0重量%とからなる単量体に、この単量体100重量部あたり、有機化層状粘土鉱物3~60重量部を混合し、重合開始剤0.005~5重量部を用いて、重合反応させるにあたり、上記混合後に外的作用を付加して、有機化層状粘土鉱物の層間に上記単量体の一部を挿入し、この挿入状態で重合反応させることにより、上記構成の透明性粘着剤組成物を製造することを特徴とする透明性粘着剤組成物の製造方法に係るものであり、とくに、上記混合後の外的作用が、せん断的外的作用または振動的外的作用である上記構成の透明性粘着剤組成物の製造方法に係るものである。

【0011】また、本発明は、上記の方法による重合反応を、剥離性支持体または非剥離性支持体上で行うことにより、上記構成の粘着シートを製造することを特徴とする粘着シートの製造方法に係るものである。

【0012】

【発明の実施の形態】本発明に用いられる(メタ)アクリル酸アルキルエステルは、アクリル系単量体の主成分となるものであり、好ましくは非ターシャリーアルキルアルコールの単官能不飽和(メタ)アクリレートが用いられ、アルキル基の炭素数が2~14個のものから選ばれる。このような(メタ)アクリル酸アルキルエステルとしては、エチル(メタ)アクリレート、ブチル(メ

タ)アクリレート、イソアミル(メタ)アクリレート、n-ヘキシル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、イソオクチル(メタ)アクリレート、イソノニル(メタ)アクリレート、デシル(メタ)アクリレート、ドデシル(メタ)アクリレートなどがあり、これらのうちの1種または2種以上が用いられる。

【0013】この(メタ)アクリル酸アルキルエステルと共重合可能なモノエチレン性不飽和単量体は、上記の(メタ)アクリル酸アルキルエステルと共重合させることにより、官能基や極性基の導入による耐熱性や接着性の改善、改質のために用いられる。具体的には、アクリル酸、イタコン酸、スルホプロピルアクリレート、ヒドロキシアルキルアクリレート、シアノアルキルアクリレート、アクリルアミド、置換アクリルアミド、N-ビニルカプロラクタム、アクリロニトリル、2-メトキシエチルアクリレート、アクリル酸グリシジル、酢酸ビニル、N,N-ジメチルアミノエチルアクリレート、アクリロイルモルホリン、N-ビニルピロリドンなどが挙げられ、目的に応じて1種または2種以上が用いられる。

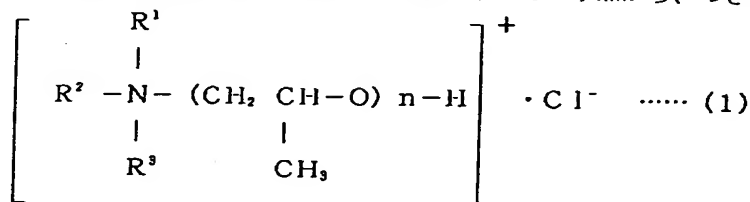
【0014】上記の(メタ)アクリル酸アルキルエステルとこれと共重合可能なモノエチレン性不飽和単量体の使用割合は、主成分となる(メタ)アクリル酸アルキルエステルが70~100重量%、好ましくは85~100重量%で、これと共重合可能なモノエチレン性不飽和単量体が30~0重量%、好ましくは15~0重量%となるようにする。このような範囲で用いることにより、接着性やクリープ特性(凝集力)などのバランスをうまくとることができる。

【0015】本発明に用いられる有機化層状粘土鉱物は、層状粘土鉱物を有機化処理して、アクリル系単量体ひいてはその重合体との親和性を良くするようにしたものであり、通常は層状粘土鉱物の交換性無機イオンが有機オニウムイオンによってイオン交換されたものが用いられる。層状粘土鉱物には、モンモリロナイト、サポナイト、ヘクトライトなどのスメクタイト系粘土鉱物や、パーミキュライト、ハロイサイト、膨潤性マイカなどがある。層状粘土鉱物の陽イオン交換量は、層間に単量体を挿入したのちの溶媒などとの親和性の観点より、50~200meq/100gの範囲に設定されているのが望ましい。

【0016】イオン交換に使用する有機オニウムイオンには、アンモニウムイオン、ピリジニウムイオン、スルホニウムイオン、ホスホニウムイオンなどがあり、とくに、有機アンモニウムイオンが好ましい。この有機アンモニウムイオンとしては、ドデシルアミン、テトラデシルアミン、ヘキサデシルアミン、オクタデシルアミンなどの有機アミンを塩酸などによりカチオン化したアルキルアミン塩酸塩や、テトラアルキルアンモニウム塩などの有機アンモニウム塩が挙げられる。

【0017】上記の有機アンモニウムイオンの中でも、層間に単量体のインターカレートを生じさせやすく、ま*

*た重合反応により得られるアクリル系粘着剤中で良好に分散するという点から、つぎの式(1)；



(式中、 $R^1 \sim R^3$ はメチル基またはエチル基のいずれかである。) で表される、分子内にポリオキシプロピレン基を有する第4級アンモニウム塩が最も好ましく用いられる。その他、分子内に長鎖アルキル基を有する第4級アンモニウム塩なども、好ましく用いられる。

【0018】有機化層状粘土鉱物の生成は、層状粘土鉱物中のナトリウムやマグネシウムなどの交換性無機イオンを有機オニウムイオンでイオン交換することによって行われるが、その際、層状粘土鉱物の陽イオン交換量と当量の有機オニウムイオンを使用するのが望ましい。イオン交換時の溶媒には、層状粘土鉱物の分散性の点より、水、アルコールなどのプロトン性溶媒が、好ましく

用いられる。
【0019】このようにして得られる有機化層状粘土鉱物は、層状粘土鉱物の主成分であるシリケート層の層間に、有機オニウムイオンが挿入され、イオンの相互作用でシリケート表面に吸着した、いわゆる、挿入(インターカレーション)構造をとっている。この構造により、単量体をその層間に呼び込みやすくなる。この挿入構造は、広角または小角のX線散乱分析による層間間隔の拡大の定量化、熱重量分析による有機含有量の定量化により、追跡することができる。

【0020】このような挿入構造をとる有機化層状粘土鉱物において、有機オニウムイオンの含有量は、通常、20～70重量%であるのが好ましい。有機オニウムイオンの含有量が20重量%未満となると、層間の極性が高すぎ、単量体を呼び込みにくくなり、また70重量%を超えると、粘着剤組成物中に有機オニウムイオンが多量に存在することになり、耐熱性が低下する。

【0021】本発明においては、上記の(メタ)アクリル酸アルキルエステルまたはこれと共重合可能なモノエチレン性不飽和単量体とからなる単量体に対して、上記の有機化層状粘土鉱物を、上記単量体100重量部あたり、有機化層状粘土鉱物が3～60重量部、好ましくは3～40重量部となるように、混合する。有機化層状粘土鉱物が3重量部未満となると、高温での接着特性の向上効果が乏しくなり、また60重量部を超えると、透明性が低下する。

【0022】本発明においては、上記混合後、これに外的作用を付加して、有機化層状粘土鉱物の層間に単量体の一部を挿入(インターカレーション)する。外的作用は、せん断的外的作用または振動的外的作用が好まし

い。このうち、せん断的外的作用には、単量体に有機化層状粘土鉱物を混合した分散液に対し、高いせん断力を付与する方法、たとえばコロイドミル、ホモジナイザ、ディスパなどの分散機を用いて分散処理する方法がある。振動的外的作用には、上記分散液を非常に強力な超音波ホモジナイザにより振動処理する方法がある。

【0023】また、これら以外の外的作用として、熱的外的作用や圧力的外的作用を付加するようにしてもよい。熱的外的作用には、上記分散液を単量体の沸点を超えない程度の熱をかけることにより処理する方法がある。圧力的外的作用には、上記分散液をオートクレーブ中にに入れて1～5 Kg/cm²程度の圧力をかける方法や、超臨界二酸化炭素を媒体として高圧下で処理する方法などがある。

【0024】このように有機化層状粘土鉱物の層間に単量体を挿入すると、この挿入により有機化層状粘土鉱物の層間距離が拡大する。この層間距離の拡大は、広角または小角のX線散乱分析により定量的に分析することができる。また、分散液の透明性の向上(つまり、挿入前の白濁状態から透明状態への変化)により、また分散液の粘度の増大現象により、間接的、定性的に確認できる。

【0025】本発明においては、このように有機化層状粘土鉱物の層間に単量体の一部を挿入したのち、この挿入状態で、重合開始剤として光重合開始剤や熱重合開始剤を用いた重合反応に供する。重合開始剤は、上記挿入後に加えてもよいし、挿入前に加えてもよい。後者の場合は、上記挿入時に単量体と一緒に重合開始剤も有機化層状粘土鉱物の層間に挿入されることになる。

【0026】光重合開始剤は、光によりラジカルを発生する開始剤であり、具体的には、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテルなどのベンゾインエーテル類、アニソインメチルエーテルなどの置換ベンゾインエーテル類、2,2-ジエトキシアセトフェノン、2,2-ジメトキシ-2-フェノンアセトフェノンなどの置換アセトフェノン類、2-メチル-2-ヒドロキシプロピオフェノンなどの置換-α-ケトール類、2-ナフタレンスルホニルクロリドなどの芳香族スルホニルクロリド類、1-フェノン-1,1-ジプロパンジオール-2-(α-エトキシカルボニル)オキシムなどの光活性オキシム類がある。

【0027】熱重合開始剤は、熱によりラジカルを発生

する開始剤であり、具体的には、アゾビスイソブチロニトリルのようなアゾ系化合物や、有機過酸化物が挙げられ、とくに有機過酸化物を使用すると、接着力と凝集力との改善に好結果がもたらされる。このような有機過酸化物としては、ベンゾイルパーオキサイド、クメンハイドロパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイドなどがある。

【0028】これらの重合開始剤の使用量は、単量体100重量部あたり、0.005～5重量部の範囲内において、その種類に応じて適宜選択される。光重合開始剤は、通常0.005～1重量部、とくに0.05～0.5重量部とするのがよい。過少では光重合後に未反応単量体が多く残存して、接着界面において気泡の発生などを生じやすく、過多となると光重合物中にこの光重合開始剤が残存して、黄変などの原因となりやすい。熱重合開始剤は、上記同様の理由により、通常0.01～5重量部、とくに0.05～3重量部とするのがよい。

【0029】重合反応に供するにあたり、上記の重合開始剤とともに、粘着剤の凝集力などを高めてせん断強さを増加させるための交叉結合剤として、分子内に(メタ)アクリロイル基を2個またはそれ以上有する多官能(メタ)アクリレート、必要により添加してもよい。このような多官能(メタ)アクリレートとしては、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、1,2-エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレートなどが挙げられる。

【0030】このような多官能(メタ)アクリレートの使用量は、単量体100重量部あたり、通常0.02～5重量部、好ましくは0.1～3重量部の範囲内で、2官能の場合は多めに、3官能やそれ以上の多官能の場合は少なめにするのがよい。過少では光重合後の架橋度が低くなり、接着界面で気泡が発生しやすくなり、過多となると接着力の低下をきたし、膨れなどが発生しやすい。

【0031】重合反応は、重合開始剤の種類に応じて、紫外線などの光重合法によるか、熱重合法により、行われる。粘着シートへの加工性や接着物性の観点からすると、光重合法によるのがとくに好ましい。この光重合法としては、窒素ガスなどの不活性ガスで置換した酸素のない雰囲気で行うか、または紫外線透過性フィルムによる被覆で空気を遮断した状態で行うのが望ましい。

【0032】光重合法において、紫外線は、波長範囲が約180～460nm(ナノメートル)の電磁放射線であるが、これより長波長または短波長の電磁放射線であってもよい。紫外線源には、水銀アーク、炭素アーク、低圧水銀ランプ、中・高圧水銀ランプ、メタルハライドランプなどの照射装置が用いられる。紫外線の強度としては、被照射体までの距離や電圧の調節により、適宜設定することができる。照射時間(生産性)との兼ね合い

で、通常は、0.1～7mw(ミリワット)/cm²の弱い光を用いるのが望ましい。

【0033】このように重合反応させると、単量体の重合の進行とともに、有機化層状粘土鉱物の層間に挿入された単量体の重合も同時に進行し、これに伴い層状粘土鉱物の層間がさらに拡大し、層の剥離が促進される。その結果、単量体の重合体と、これに分散された有機化層状粘土鉱物とを含有し、上記粘土鉱物が、上記重合体100重量部あたり、3～60重量部の割合を占めるとともに、その層間に上記重合体の一部が挿入されて層間分離を起こし、これにより上記粘土鉱物がnmサイズの微小薄片として良好に分散された粘着剤組成物が得られる。

【0034】本発明の粘着剤組成物は、上記のように、特定単量体の重合体を主剤として、これに有機化層状粘土鉱物が微小薄片として良好に分散したものであるために、上記粘土鉱物の補強作用により所期の目的とする高温での接着特性の改良効果が大きくなり、しかも高いレベルの透明性を維持し、とくに上記粘土鉱物がモンモリロナイト、サボナイト、ヘクトライトなどのサイズのもともと小さなものでは格段にすぐれた透明性を維持し、透明性粘着剤組成物として機能する。

【0035】このような透明性粘着剤組成物には、上記の重合体および有機化層状粘土鉱物のほかに、上記特性を損なわない限り、必要により、粘着付与剤、老化防止剤、着色剤など、従来公知の各種の添加剤を配合することができる。

【0036】この透明性粘着剤組成物において、無機成分の含有量は1～30重量%、好ましくは2～20重量%であるのがよい。ここで、無機成分とは、有機化層状粘土鉱物の無機成分(通常、層状粘土鉱物の80～30重量%)を指すが、層状粘土鉱物以外の無機成分を添加する場合は、この無機成分も含まれる。この無機成分の含有量が1重量%未満となると、高温での接着特性の改良効果に乏しくなり、また30重量%を超えると、透明性が低下する。なお、上記の無機成分の含有量は、熱重量分析により、求めることができる。

【0037】本発明の透明性粘着剤組成物は、上述のように、透明性と高温での接着特性を両立しうるものであり、透明性については、フィルム化物のJIS-K6714に準拠したヘイズ値が5%以下、とくに2%以下、全光線透過率が85%以上、とくに90%以上となるものである。このため、本発明の透明性粘着剤組成物は、ディスプレイのプラスチック保護板やガラス板の貼り合わせなど、上記性能が求められる各種用途に対し、好適に使用することができる。

【0038】このような用途目的で使用するにあたり、剥離性支持体または非剥離性支持体上に上記の透明性粘着剤組成物からなる粘着剤層を設けることにより、シート状やテープ状などの粘着シートとすることができる。

ここで、剥離性支持体は、粘着シートの使用時に最終的に剥離されるため、透明性であることはとくに要求されないが、非剥離性支持体は、粘着シートの使用時も剥離されることがなくそのまま使用に供されるため、透明性であることが要求される。

【0039】剥離性支持体には、たとえば、ポリエステルフィルムなどの厚さが通常25～125 μ mのプラスチックフィルムの表面にシリコーン処理などの離型処理を施したものなどが用いられる。また、非剥離性支持体には、ポリイミドフィルム、ポリエステルフィルム、ポリテトラフルオロエチレンフィルム、ポリエーテルエーテルケトンフィルム、ポリエーテルサルホンフィルムなどの厚さが通常25～125 μ mの透明性プラスチックフィルムが用いられる。

【0040】これらの剥離性支持体または非剥離性支持体は、表面平滑性が良好であることが望まれる。表面平滑性が悪いと、この上に設けられる透明性粘着剤組成物からなる粘着剤層の表面状態が悪くなり、そのヘイズ値が上昇して、光の散乱により透明性が低下してくるためである。表面平滑性の程度は、中心線平均粗さRaが0.2 μ m以下、好ましくは0.1 μ m以下で、最大高さRmaxが0.6 μ m以下、好ましくは0.4 μ m以下となる程度であるのがよい。

【0041】このような粘着シートは、前記方法による重合反応を、剥離性支持体または非剥離性支持体上で行うことにより、容易に製造できる。すなわち、単量体に有機化層状粘土鉱物を混合し、これに外的作用を付加して有機化層状粘土鉱物の層間に単量体の一部を挿入し、これを剥離性支持体または非剥離性支持体の片面または両面に塗布したのち、重合反応させることにより、粘着シートを製造できる。また、剥離性支持体上で上記重合反応を行い、透明性粘着剤組成物からなる粘着剤層を形成したのち、これを非剥離性支持体の片面または両面に貼り合わせることで、粘着シートとすることもできる。

【0042】

【実施例】つぎに、本発明の実施例を記載して、より具体的に説明する。なお、以下において、部とあるのは重量部を意味するものとする。

【0043】実施例1

<有機化層状粘土鉱物の調製>サポナイト系層状粘土鉱物(カチオン交換容量90meq/100g)20gを400gの蒸留水中に攪拌分散した。式(1)で表されるポリオキシプロピレン基を有する4級アンモニウム塩(式中、R¹～R⁴はメチル基、nは25である)4

7.3g、水100g、エタノール100gを均一に混合し、これを、上記層状粘土鉱物の分散液に加えて、30℃で1時間攪拌した。析出した固体をろ別し、凍結乾燥により水分の乾燥を行い、ワックス状の有機化層状粘土鉱物を得た。この有機化層状粘土鉱物の層間距離は、

X線散乱分析により、42Åであった。また、有機化層状粘土鉱物中の有機アンモニウムイオンの含有量は、熱重量分析の結果、60重量%であった。

【0044】<粘着シートの作製>上記の有機化層状粘土鉱物10g、アクリル酸2-エチルヘキシル90gを、スリーワンモータで2時間混合し、白濁した分散液とした。この分散液に、超音波分散機(日本精機製)により、500wの照射強度で約3分間の処理を施し、外的作用を付加した。これにより分散液は白濁から透明になった。X線散乱分析の結果、有機化層状粘土鉱物の42Åのピークは消失しており、100Åを超える低角側にブロードな広がりをみせるピークを観察した。これより、有機化層状粘土鉱物の層間に単量体が挿入されていることを確認した。

【0045】このように外的作用を付加した分散液に、その固形分100部あたり、光重合開始剤として1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン(チバガイギーコーポレーション製の「イルガキュア184」)0.1部、交叉結合剤としてトリメチロールプロパントリアクリレート0.2部を加え、均一に溶解した。この分散液を、剥離性支持体として離型処理を施した厚さが50 μ mのポリエチレンテレフタレートフィルム(中心線平均粗さRaが0.06 μ m、最大高さRmaxが0.3 μ m)上に塗布したのち、窒素ガス雰囲気下、光強度5mW/cm²の高圧水銀ランプにて、900mj/cm²の紫外線を照射して光重合させた。

【0046】このようにして、剥離性支持体上に、アクリル系重合体とこれに分散された有機化層状粘土鉱物とを含有し、かつ上記粘土鉱物の層間に上記重合体の一部が挿入されて層間分離を起こした透明性粘着剤組成物からなる、厚さが800 μ mの粘着剤層を有する粘着シートを作製した。粘着剤層のX線散乱分析により、光重合前の分散液で観察した低角側のブロードなピークはさらに減少し、有機化層状粘土鉱物の層間分離がさらに進行していることを確認した。

【0047】比較例1

<粘着シートの作製>実施例1で得た有機化層状粘土鉱物10g、アクリル酸2-エチルヘキシル90gを、スリーワンモータで2時間混合し、白濁した分散液とした。X線散乱分析の結果、有機化層状粘土鉱物の42Åのピークが残存していた。この分散液に、その固形分100部あたり、実施例1と同じ光重合開始剤0.1部、実施例1と同じ交叉結合剤0.2部を加え、均一に溶解した。この分散液を、実施例1と同様の剥離性支持体上に塗布したのち、実施例1と同様にして光重合させた。

【0048】このようにして、剥離性支持体上に、アクリル系重合体とこれに分散された有機化層状粘土鉱物とを含有する粘着剤組成物からなる、厚さが800 μ mの粘着剤層を有する粘着シートを作製した。この粘着シートの粘着剤層はやや白色がかっていた。また、粘着剤層

のX線散乱分析の結果、有機化層状粘土鉱物の42Åのピークがなお残存していることがわかった。

【0049】比較例2

<粘着シートの作製>アクリル酸2-エチルヘキシル90部に、実施例1と同じ光重合開始剤0.1部、実施例1と同じ交叉結合剤0.2部を加え、均一に溶解した。この溶液を、実施例1と同様の剥離性支持体上に塗布したのち、実施例1と同様にして光重合させた。このようにして、剥離性支持体上にアクリル系重合体を含有する粘着剤組成物からなる厚さが800μmの粘着剤層を有する粘着シートを作製した。

【0050】実施例2, 3

<粘着シートの作製>有機化層状粘土鉱物の使用量を2.7g(実施例2)、54g(実施例3)に変更した以外は、実施例1と同様にして、粘着シートを作製した。

【0051】比較例3, 4

<粘着シートの作製>有機化層状粘土鉱物の使用量を2g(比較例3)、63g(比較例4)に変更した以外は、実施例1と同様にして、粘着シートを作製した。

【0052】実施例4

<粘着シートの作製>実施例1で得た有機化層状粘土鉱物10g、アクリル酸ブチル90gを、スリーワンモータで2時間混合し、白濁した分散液とした。この分散液に、実施例1と同じ超音波分散機により、500wの照射強度で約3分間の処理を施し、外的作用を付加した。これにより分散液は白濁から透明になった。X線散乱分析の結果、有機化層状粘土鉱物の42Åのピークは消失しており、100Åを超える低角側にブロードな広がりを見せるピークを観察した。これより、有機化粘土鉱物の層間に単量体が挿入されていることを確認した。

【0053】このように外的作用を付加した分散液に、その固形分100部あたり、実施例1と同じ光重合開始剤0.1部、実施例1と同じ交叉結合剤0.2部を加え、均一に溶解した。この分散液を、実施例1と同じ剥離性支持体上に塗布したのち、実施例1と同様に光重合させた。このようにして、剥離性支持体上に、アクリル系重合体とこれに分散された有機化層状粘土鉱物とを含有し、かつ上記粘土鉱物の層間に上記重合体の一部が挿入されて層間分離を起こした透明性粘着剤組成物からなる、厚さが800μmの粘着剤層を有する粘着シートを作製した。粘着剤層のX線散乱分析により、光重合前の分散液で観察した低角側のブロードなピークはさらに減少し、有機化層状粘土鉱物の層間分離がさらに進行していることを確認した。

【0054】実施例5

<有機化層状粘土鉱物の調製>層状粘土鉱物としてモンモリロナイト〔クニミネ工業(株)製の「クニビアド」〕、カチオン交換容量119meq/100g〕20gを100gの蒸留水中に攪拌分散した。実施例1と同

じ4級アンモニウム塩44.6g、水100g、エタノール100gを均一に混合し、これを上記層状粘土鉱物の分散液に加え、30℃で1時間攪拌した。析出した固体をろ別し、凍結乾燥により水分の乾燥を行い、綿状の有機化層状粘土鉱物を得た。この有機化層状粘土鉱物の層間距離は、X線散乱分析により、46Åであった。また、有機化層状粘土鉱物中の有機アンモニウムイオンの含有量は、熱重量分析の結果、60重量%であった。

【0055】<粘着シートの作製>上記の有機化層状粘土鉱物10g、アクリル酸2-エチルヘキシル90gを、スリーワンモータで2時間混合し、白濁した分散液とした。この分散液に、超音波分散機(日本精機製)により、500wの照射強度で約3分間の処理を施し、外的作用を付加した。これにより分散液は白濁から透明になった。X線散乱分析の結果、有機化層状粘土鉱物の46Åのピークは消失しており、100Åを超える低角側にブロードな広がりをみせるピークを観察した。これより、有機化層状粘土鉱物の層間に単量体が挿入されていることを確認した。

【0056】このように外的作用を付加した分散液に、その固形分100部あたり、実施例1と同じ光重合開始剤0.1部、実施例1と同じ交叉結合剤0.2部を加え、均一に溶解した。この分散液を、実施例1と同じ剥離性支持体上に塗布したのち、実施例1と同様に光重合させた。このようにして、剥離性支持体上に、アクリル系重合体とこれに分散された有機化層状粘土鉱物とを含有し、かつ上記粘土鉱物の層間に上記重合体の一部が挿入されて層間分離を起こした透明性粘着剤組成物からなる、厚さが800μmの粘着剤層を有する粘着シートを作製した。粘着剤層のX線散乱分析により、光重合前の分散液で観察した低角側のブロードなピークはさらに減少し、有機化層状粘土鉱物の層間分離がさらに進行していることを確認した。

【0057】実施例6

<粘着シートの作製>実施例1で得た有機化層状粘土鉱物10g、アクリル酸2-エチルヘキシル90gを、スリーワンモータで2時間混合し、白濁した分散液とした。この分散液に、高せん断型分散装置(Mテクニク社製の「クリアミックス」)を用いて、20,000rpmで30分間の処理を施し、外的作用を付加した。これにより分散液は白濁から透明になった。X線散乱分析の結果、有機化層状粘土鉱物の42Åのピークは消失しており、100Åを超える低角側にブロードな広がりをみせるピークを観察した。これより、有機化層状粘土鉱物の層間に単量体が挿入されていることを確認した。

【0058】このように外的作用を付加した分散液に、その固形分100部あたり、実施例1と同じ光重合開始剤0.1部、実施例1と同じ交叉結合剤0.2部を加え、均一に溶解した。この分散液を、実施例1と同じ剥離性支持体上に塗布したのち、実施例1と同様に光重合

させた。このようにして、剥離性支持体上に、アクリル系重合体とこれに分散された有機化層状粘土鉱物とを含有し、かつ上記粘土鉱物の層間に上記重合体の一部が挿入されて層間分離を起こした透明性粘着剤組成物からなる、厚さが800 μ mの粘着剤層を有する粘着シートを作製した。粘着剤層のX線散乱分析により、光重合前の分散液で観察した低角側のブロードなピークはさらに減少し、有機化層状粘土鉱物の層間分離がさらに進行していることを確認した。

【0059】実施例7

<粘着シートの作製>実施例1で得た有機化層状粘土鉱物10g、アクリル酸2-エチルヘキシル85.5g、アクリロイルモルホリン4.5gを、スリーワンモータで2時間混合し、薄白色の分散液とした。この分散液に、超音波分散機（日本精機製）により、500wの照射強度で約3分間の処理を施し、外的作用を付加した。これにより分散液は薄白色から透明になった。X線散乱分析の結果、有機化層状粘土鉱物の42Åのピークは消失しており、100Åを超える低角側にブロードな広がりをもつピークを観察した。これより、有機化層状粘土鉱物の層間に単量体が挿入されていることを確認した。

【0060】このように外的作用を付加した分散液に、その固形分100部あたり、実施例1と同じ光重合開始剤0.1部、実施例1と同じ交叉結合剤0.2部を加え、均一に溶解した。この分散液を、実施例1と同じ剥離性支持体上に塗布したのち、実施例1と同様に光重合させた。このようにして、剥離性支持体上に、アクリル系重合体とこれに分散された有機化層状粘土鉱物とを含有し、かつ上記粘土鉱物の層間に上記重合体の一部が挿入されて層間分離を起こした透明性粘着剤組成物からなる、厚さが800 μ mの粘着剤層を有する粘着シートを作製した。粘着剤層のX線散乱分析により、光重合前の分散液で観察した低角側のブロードなピークはさらに減少し、有機化層状粘土鉱物の層間分離がさらに進行していることを確認した。

【0061】比較例5

<粘着シートの作製>アクリル酸2-エチルヘキシル90部に、実施例1と同じ光重合開始剤0.1部、実施例1と同じ交叉結合剤0.2部、大きさが3~10 μ mの球状シリカファイバー10部を加え、デイスパーにより、均一に分散した。この分散液を、実施例1と同じ剥離性支持体上に塗布したのち、実施例1と同様に光重合させた。このようにして、剥離性支持体上に、アクリル系重合体とこれに分散された球状シリカファイバーとを含有する粘着剤組成物からなる、厚さが800 μ mの粘着剤層を有する粘着シートを作製した。

【0062】実施例8

<有機化層状粘土鉱物の調製>サボナイト系層状粘土鉱物（カチオン交換容量90meq/100g）20gを

400gの蒸留水中に攪拌分散した。ドデシルアミン3.5g、濃塩酸2.4ml、水100gを均一に混合し、これを、上記層状粘土鉱物の分散液に加え、80℃で1時間攪拌した。析出した固体をろ別し、凍結乾燥により水分の乾燥を行い、ワックス状の有機化層状粘土鉱物を得た。この粘土鉱物の層間距離は、X線散乱分析により、31Åであった。また、この粘土鉱物中の有機アンモニウムイオンの含有量は、熱重量分析の結果、20重量%であった。

10 【0063】<粘着シートの作製>上記の有機化層状粘土鉱物54g、アクリル酸2-エチルヘキシル81g、アクリル酸2-ヒドロキシエチル9gを、スリーワンモータで2時間混合し、白濁した分散液とした。この分散液に、超音波分散機（日本精機製）により、500wの照射強度で約3分間の処理を施し、外的作用を付加した。これにより分散液は白濁から透明になった。X線散乱分析の結果、有機化層状粘土鉱物の31Åのピークは消失しており、100Åを超える低角側にブロードな広がりをもつピークを観察した。これより、有機化層状粘土鉱物の層間に単量体が挿入されていることを確認した。

【0064】このように外的作用を付加した分散液に、その固形分100部あたり、実施例1と同じ光重合開始剤0.1部、実施例1と同じ交叉結合剤0.2部を加え、均一に溶解した。この分散液を、実施例1と同じ剥離性支持体上に塗布したのち、実施例1と同様に光重合させた。このようにして、剥離性支持体上に、アクリル系重合体とこれに分散された有機化層状粘土鉱物とを含有し、かつ上記粘土鉱物の層間に上記重合体の一部が挿入されて層間分離を起こした透明性粘着剤組成物からなる、厚さが800 μ mの粘着剤層を有する粘着シートを作製した。粘着剤層のX線散乱分析により、光重合前の分散液で観察した低角側のブロードなピークはさらに減少し、有機化層状粘土鉱物の層間分離がさらに進行していることを確認した。

【0065】比較例6

<粘着シートの作製>有機化層状粘土鉱物の使用量を63gに変更した以外は、実施例8と同様にして、粘着シートを作製した。

40 【0066】上記の実施例1~8および比較例1~6の各粘着シートについて、以下の方法により、粘着剤層の無機成分の含有量、ハイズ値および全光線透過率を調べた。また、上記の各粘着シートについて、以下の方法により、耐熱性試験を行った。これらの結果は、表1に示されるとおりであった。

【0067】<無機成分の含有量>粘着剤層を所定量（10mg）秤量し、熱重量分析計（セイコー電子社製の「TGA」）により、室温~600℃の範囲で重量変化を求めた。100℃以上では重量変化が実質的になくなり、このときの残留重量を無機成分重量として、初期重

量に対する割合（重量％）を求めた。

【0068】＜ヘイズ値および全光線透過率＞粘着シートをスライドガラスに貼り合わせ、剥離性支持体を引き剥がしたのち、ヘイズ値および全光線透過率を、濁度計により測定した。

【0069】＜耐熱性試験＞粘着シートの粘着剤層について、動的粘弾性測定装置（レオメトリック社製の「A RES」）により、昇温モード（昇温速度5℃/分、周*

*波数10Hz）で、25℃および100℃の貯蔵弾性率を測定した。また、これとは別に、保持力試験として、ベークライト板に粘着シートを10mm×20mmの接着面積となるように貼り付け、これを80℃雰囲気中に投入し、500gの荷重をかけ、120分後の落下の有無を調べた。落下ありを×、落下なしを○、と評価した。

【0070】

表1

	無機成分の 含有量 (重量%)	ヘイズ 値 (%)	全光線 透過率 (%)	貯蔵弾性率 (Pa)		保持力
				25℃	100℃	
実施例1	4.0	1.6	91.5	1.1×10^5	9.0×10^4	○
実施例2	1.2	1.3	92.0	3.1×10^4	1.8×10^4	○
実施例3	15.0	4.8	89.1	5.2×10^5	3.0×10^5	○
実施例4	4.0	1.1	92.0	1.4×10^5	9.6×10^4	○
実施例5	4.0	3.1	90.5	1.1×10^5	9.1×10^4	○
実施例6	4.0	2.7	91.0	9.5×10^4	8.0×10^4	○
実施例7	4.0	1.4	92.1	2.1×10^5	1.2×10^5	○
実施例8	30.0	5.0	89.9	1.2×10^5	8.6×10^5	○
比較例1	4.0	18.9	88.0	7.6×10^4	6.5×10^4	○
比較例2	0.0	1.4	93.0	2.0×10^4	7.5×10^3	×
比較例3	0.9	1.6	92.1	2.2×10^4	9.6×10^3	×
比較例4	16.5	7.7	85.0	5.5×10^5	3.2×10^5	○
比較例5	9.5	20.1	88.1	3.0×10^4	9.0×10^3	×
比較例6	33.0	6.1	88.1	1.2×10^5	8.8×10^5	○

【0071】上記の表1の結果から明らかなように、実施例1～8の各粘着シートは、透明性（ヘイズ値、全光線透過率）と高温での接着特性（100℃での貯蔵弾性率、80℃での保持力）をともに満足できるのに対し、本発明の構成とは異なる比較例1～6の各粘着シートは、上記透明性または高温での接着特性のいずれか一方または両方の特性を満足できないものであることがわかる。

【0072】

【発明の効果】以上のように、本発明においては、アクリル系単量体に有機化層状粘土鉱物を混合し、これを光重合などの重合反応に供して、アクリル系重合体と上記粘土鉱物とを含有するアクリル系粘着剤を得るにあたり、上記混合後に適宜の外的作用を付加して上記粘土鉱物の層間に上記単量体を挿入し、この挿入状態で重合反応を行わせることにより、上記粘土鉱物の層間に重合体の一部を挿入して層間分離を起こさせるようにしたことにより、透明性と高温での接着特性を両立できる透明性粘着剤組成物とその粘着シートを提供することができ

る。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

C 0 9 C 3/10

C 0 9 J 7/02

識別記号

F I

C 0 9 C 3/10

C 0 9 J 7/02

ターマート（参考）

Z

(72)発明者 宮内 和彦
大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東
電工株式会社内

(72)発明者 森本 雄一
大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東
電工株式会社内

(72)発明者 安積 由起子
大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東
電工株式会社内

(72)発明者 辰己 元茂
大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東
電工株式会社内

Fターム(参考) 4J004 AA10 AB01 AB07 CA05 CA06
CC02 CD02 CD06 DA04 DB01
EA06 FA05 GA01

4J011 CA01 CA02 CA08 CB00 CC01
CC04 PA13 PB02 PB08 PB39
PC02 PC08

4J037 AA17 AA27 CB16 CC16 DD24
EE12 EE43 EE48 FF02 FF15

4J040 DF031 HA296 HA356 HC01
JB07 JB09 KA01 KA06 KA42
KA43 LA06 LA07 LA08 LA10
MA05 MA10 MB03 NA17 PA23
PA32 QA01